

Second principe de la thermodynamique

- il existe une fonction d'état S appelée « entropie »
- S est une fonction d'état extensive qui dépend de T et de P. Elle s'exprime en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
- Lors d'une transformation infinitésimale la variation d'entropie dS s'écrit :

$$dS = dS_{intern} + dS_{externe}$$

$$dS_{int} = 0$$

↑
réversible

$$dS_{int} > 0$$

↑
irréversible

$$dS_{ext} = \frac{\delta Q}{T}$$

Variation d'entropie ΔS :

$$dS = dS_{int} + \frac{\delta Q}{T}$$

- $dS_{int} = 0$:

$$\Delta S = \int_i^f dS = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q_{rév}}{T}$$

- $dS_{int} > 0$:

$$dS = dS_{ext} + dS_{int}$$

$$= \frac{\delta Q_{irrév}}{T} + dS_{int} > 0 \Rightarrow dS > \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = \int_i^f dS > \int_i^f \frac{\delta Q_{irrév}}{T}$$

System isolé : $\delta Q = 0$

$$\Rightarrow \begin{cases} \text{transformation réversible} \Rightarrow dS = 0 \\ \text{" irréversible} \Rightarrow dS > 0 \end{cases}$$

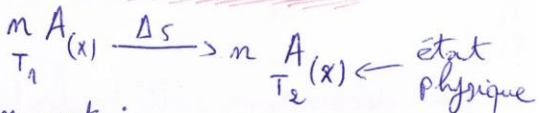
Q في النظام المعزول وبالنسبة للكون
يمكن أن تنمو في الاتجاهين (irréversible)
لا رجعة فيه.

Evaluation de ΔS Dans quelques cas simples :

عوضاً عن الشكل العام والذي يعمل به
في أكثر الأحيان :

$$dS = \frac{\delta Q_{rév}}{T} ; \Delta S = \int_i^f dS$$

Variation de température d'un composé sans changement d'état :



- $m = \text{const}$:
- $p = \text{const}$:

$$dS = \frac{\delta Q_{P(rév)}}{T} = m \cdot c_p \cdot \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = S_{final} - S_{initial} = \int_{T_1}^{T_2} dS = m \int_{T_1}^{T_2} c_p \frac{dT}{T}$$

Si $c_p = \text{const} \Rightarrow \Delta S = m \cdot c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$

- $V = \text{const}$:

$$dS = \frac{\delta Q_{V(rév)}}{T} = m \cdot c_v \cdot \frac{dT}{T}$$

Si $c_v = \text{const} \Rightarrow \Delta S = m \cdot c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$

Expansion réversible isotherme
($T = \text{cte}$) d'un gaz parfait: $V_2 > V_1$

$$\ln a \Rightarrow \Delta U = W + Q = 0$$

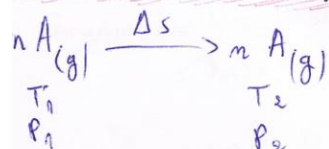
$$Q_{\text{rev}} = -W$$

$$\Rightarrow Q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

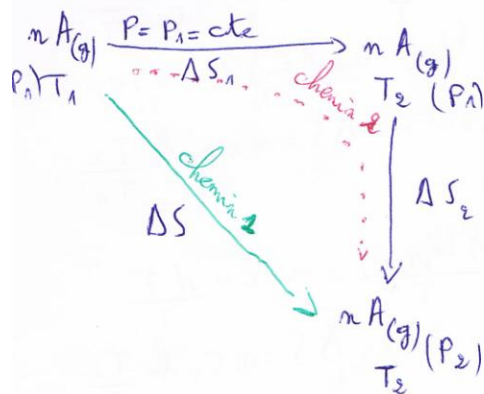
donc:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

ΔS d'un gaz parfait lors d'un changement de température et de pression



On peut décomposer cette transformation en deux étapes de telle sorte qu'un seul paramètre varie à la fois.

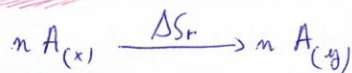


ΔS est une fonction d'état, on a:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= n \cdot c_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Variation d'entropie lors d'un changement d'état:



$$\Delta S_r = \Delta S_{c.e} = \frac{\Delta H_{c.e}}{T_{c.e}}$$

(c.e: changement d'état)

À l'état standard on a:

$$\Delta S_r^\circ = \Delta S_{c.e}^\circ = \frac{\Delta H_{c.e}^\circ}{T_{c.e}}$$

Entropie des corps purs à zéro K:
3^{ème} principe de la thermodynamique

$$S = K \ln \Omega \quad \Omega = 1$$

$$= K \ln 1 = 0 ; K: \text{constante de Boltzmann}$$

-(S_T° : entropie molaire absolue)
- calcul de S° à la température T

$$A \xrightarrow[\substack{\text{état initial} \\ T=0K}]{\substack{\text{état final} \\ T=T}} \Delta S_r^\circ : \Delta S_r^\circ = S_{\text{final}}^\circ - S_{\text{initial}}^\circ$$

$$T_f = T = S_T^\circ(A) - S_0^\circ(A)$$

$$= S_T^\circ(A) - 0 = S_T^\circ(A)$$

Variation d'entropie Standard
d'une réaction se produisant à $T = \text{cst}$

$$\Delta S_r^\circ(T) = \left(\frac{\partial S^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

• calcul de ΔS_r à partir des entropies absolues:



$$\Delta S_r^\circ(T) = \sum_K \nu_K S_K^\circ(T)$$

$$\Delta S_r^\circ(T) = [cS_T^\circ(C) + dS_T^\circ(D)] - [aS_T^\circ(A) + bS_T^\circ(B)]$$

\uparrow J. mol.⁻¹ K.⁻¹

Enthalpie libre: (G)

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$dS \xrightarrow{\frac{Q_{\text{rév}}}{T}} \Rightarrow T \cdot dS \xrightarrow{Q_{\text{rév}}}$$

$$T \cdot dS - Q_{\text{rév}} > 0$$

et en: ($T = \text{cst}$ et $p = \text{cst}$) on peut écrire

$$(T \cdot dT) T \Delta S - \Delta H > 0$$

$$\Rightarrow \underbrace{\Delta H - T \Delta S}_{\Delta G} < 0$$

Enthalpie libre de réaction

$$\Delta_r G(T) = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

أخذ في $\Delta_r G^\circ$ و ΔG°

$$\Delta_r G^\circ \Rightarrow \text{Kj/mol} : \text{الوحد}$$

$$\Delta G^\circ \Rightarrow \text{Kj}$$

$$\text{Si } \Delta_r G > 0 \Rightarrow -1 \text{ (sens 2)}$$

$$\text{Si } \Delta_r G < 0 \Rightarrow \text{sens 1/}$$

$$\text{Si } \Delta_r G = 0 \Rightarrow \text{équilibre}$$

Variations infinitésimales de U et de H

$$dH = VdP + TdS$$

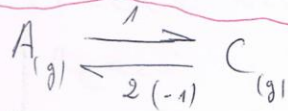
Calcul de l'enthalpie libre G d'un constituant gazeux:

$$\begin{aligned} dG &= VdP - SdT \leftarrow T \neq \text{cst} \\ dG &= VdP \leftarrow T = \text{cst} \end{aligned}$$

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Calculer de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G_{(T)}$

$$\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_{(C)}}{P_{(A)}} \quad P^\circ = 1 \text{ bar}$$



$$\Delta_r G = G_f - G_i < 0$$



$$\Delta_r G_{(T)} = \Delta_r G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_c^c \cdot a_d^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)$$

$a = [C]$ ou p .

calcul $\Delta_r G^\circ$ de la réaction:

$$\Delta_r G^\circ = \left(\text{الناتج} \right) - \left(\text{المتفاعل} \right)$$

$\Delta_r G^\circ$ à partir de $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$:

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = \Delta_r H_{(T)}^\circ - T \Delta_r S_{(T)}^\circ$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{échange}} + \Delta S_{\text{créé}}$$

$$\Delta S_{\text{échange}} = \Delta S_{\text{source}}$$

Equilibre chimique

Lorsque l'équilibre chimique est atteint: $\Delta_r G_{(T)}^\circ = 0$



$$K_{c(T)} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{de concentration})$$

$$K_{p(T)} = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (\text{de pression})$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$K = \exp \left(- \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right)$$

$$\Delta_r G_{(T)}^\circ = -RT \ln K$$

$$\ln K = - \frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \frac{\exp \left(- \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} \right)}{\exp \left(- \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} \right)} = \ln \frac{\exp \left(- \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} \right)}{\exp \left(- \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} \right) \cdot \exp \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} \right)}$$